

**BOTH END POWER SUPPLY SYSTEM**

Patent Number: JP4317519  
Publication date: 1992-11-09  
Inventor(s): OKA SUSUMU  
Applicant(s):: FUJITSU LTD  
Requested Patent: ☐ JP4317519  
Application Number: JP19910082817 19910416  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H02J1/00 ; H04B3/44  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

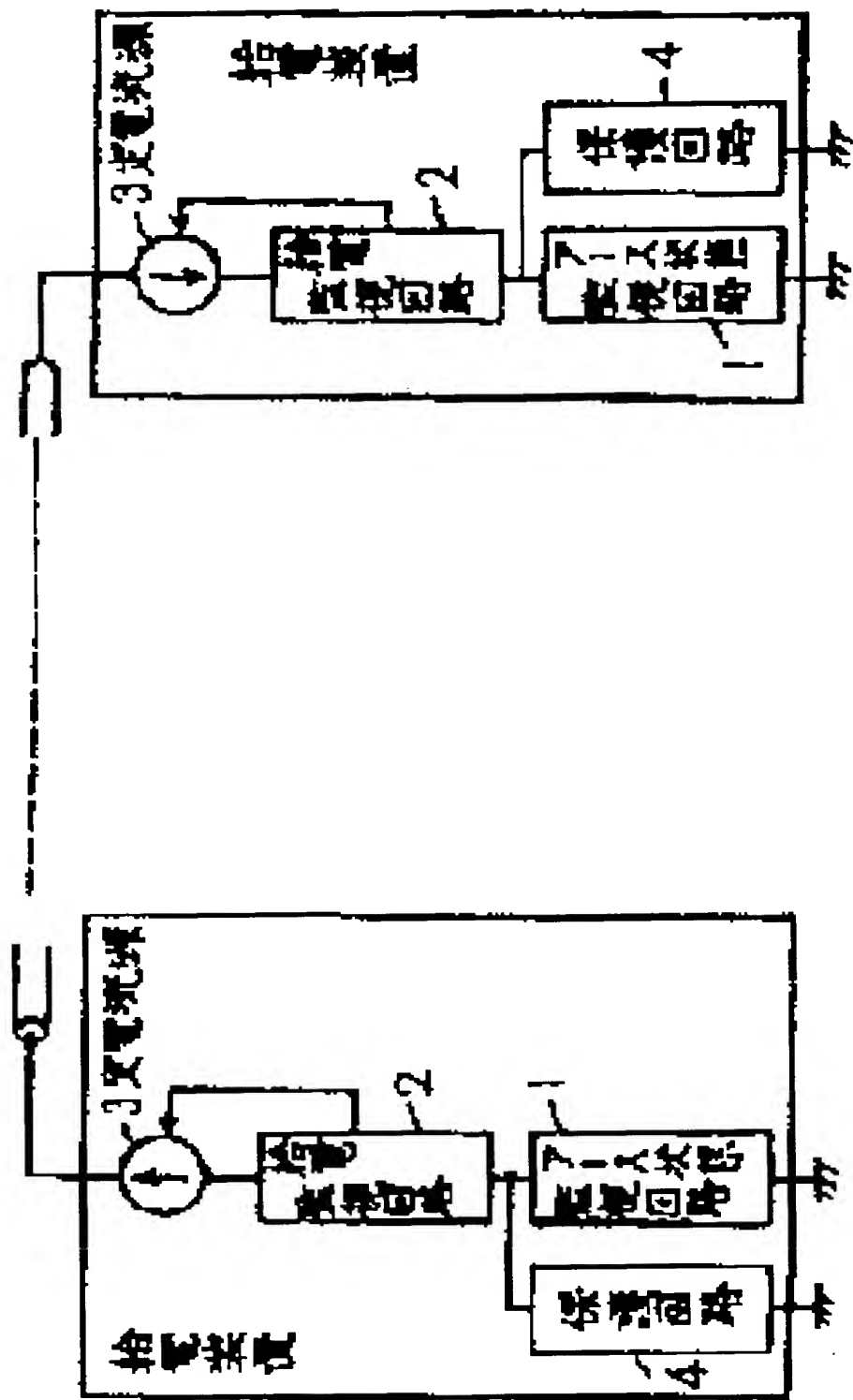
**PURPOSE:** To protect a power supply supervision circuit for one power supply unit against dielectric breakdown even if a power supply supervision circuit for the other power supply unit is not grounded by providing a protective circuit for grounding the power supply supervision circuits in an optical submarine cable transmission system.

**CONSTITUTION:** A protective circuit 4 is disposed between the joint of a ground state supervision circuit 1 and a power supply supervision circuit 2 and the ground so that the joint is grounded when the voltage between the joint and the ground exceeds a second predetermined level which is lower than a first predetermined level. When the ground line connected through the ground state supervision circuit 1 with the power supply supervision circuit 2 for one power supply unit is disconnected, potential on the ground side of the power supply supervision circuit 2 increases. When the potential exceeds a second predetermined level which is lower than a first predetermined level for interrupting a constant current supply 3, the power supply supervision circuit 2 is grounded through the protective circuit 4 and settled in normal state. Consequently, the power supply supervision circuit 2 for the other power supply unit is protected against dielectric breakdown.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

# 海忍ケ-フル



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-317519

(43) 公開日 平成4年(1992)11月9日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 2 J 1/00	3 0 9 W	7373-5G		
	3 0 6 K	7373-5G		
H 0 4 B 3/44		9199-5K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-82817

(22) 出願日 平成3年(1991)4月16日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 岡 進

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 井桁 貞一

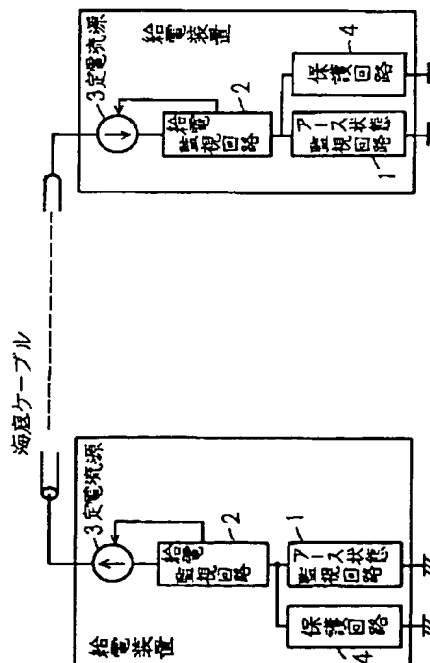
(54) 【発明の名称】 両端給電システム

(57) 【要約】

【目的】 アース、アース状態を監視するアース状態監視回路1、アース側の電圧を監視し第1の所定の電圧以上になると定電流源3の給電を止める給電監視回路2、海底ケーブルに直流定電流を供給する該定電流源3の順に配置された給電装置を両端に有する両端給電システムに関し、一方の給電装置の給電監視回路に接続されているアースが接続されなくなっても、他方の給電装置の給電監視回路の絶縁破壊を発生させない両端給電システムの提供を目的とする。

【構成】 アース状態監視回路1と該給電監視回路2との接続点とアース間に、該接続点とアース間の電圧が該第1の所定の電圧より低い第2の所定電圧以上になると該接続点をアースとする保護回路4を設けた構成とする。

本発明の原理ブロック図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アース、アース状態を監視するアース状態監視回路(1)、アース側の電圧を監視し第1の所定の電圧以上になると定電流源(3)の給電を止める給電監視回路(2)、海底ケーブルに直流定電流を供給する該定電流源(3)の順に配置された給電装置を両端に有する両端給電システムにおいて、該アース状態監視回路(1)と該給電監視回路(2)との接続点とアース間に、該接続点とアース間の電圧が該第1の所定の電圧より低い第2の所定電圧以上になると該接続点をアースとする保護回路(4)を設けたことを特徴とする両端給電システム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光海底ケーブル伝送方式の、大地を帰路としている両端給電システムの改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】図3は従来例の両端給電システムのブロック図である。図3の20'は給電装置で、両端の給電装置20'は、定電流源3の電流方向が逆以外は同じであるので、動作は図3の左側の給電装置20'にて説明する。

【0003】給電装置20'はアース側よりアース状態監視回路1、給電監視回路2、定電流源3の順に配置されている。定電流源3は海底ケーブル10に、例えば1.6Aの直流定電流を供給するものであり、給電電圧は海底ケーブル10の距離に依存し、片側局で最大10KVのものもある。

【0004】アース側の経路を監視し欠如すると定電流源3の給電を止める給電監視回路2は、許容されるアース電位例えば300Vを基準とし、アースが断となった時発生する開放電圧を、この基準値と比較し、大きくなれば定電流源3の給電を止めるもので、アースに近い所に設けられている耐圧は例えば500V程度としてある。

【0005】アース状態監視回路1では、スイッチSW1をオンとすると、給電監視回路2は海浜アース11に接続され、この時の電流は電流計6にて監視出来、スイッチSW2をオンとすると、給電監視回路2は局舎アース12に接続され、この時の電流は電流計7にて監視出来、又海浜アース11と局舎アース12間の電圧は電圧計8にて監視されている。

【0006】通常はスイッチSW1がオンとされ、海浜アース11がアースとして使用されており、海浜アース11が電触等で劣化しアース抵抗が大きくなり、海浜アース11と局舎アース12間の電圧が例えば150V以上になるとリミッタ回路5はスルーとなり局舎アース12がアースとなるようになっている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、一方の給電装置20'のアース状態監視回路1が取り除かれる等で、海浜アース11と局舎アース12が給電監視回路2に接続されなくなると、給電監視回路2のアース側の電圧は許容されるアース電位例えば300Vを超えるので、この給電装置20'では定電流源3の電流供給を止めるが、相手側の給電装置20'では、上記の為に、負荷が開放状態になっているにも拘らず、定電流源3より給電を継続するので、定電流源の特性上給電電圧が急上昇し、ひいては給電監視回路2のアース電位も急上昇し、給電監視回路2の絶縁破壊を発生させる問題点がある。

【0008】本発明は、一方の給電装置の給電監視回路に接続されているアースが接続されなくなっても、他方の給電装置の給電監視回路の絶縁破壊を発生させない両端給電システムの提供を目的としている。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】図1は本発明の原理ブロック図である。図1に示す如く、アース、アース状態を監視するアース状態監視回路1、アース側の電圧を監視し第1の所定の電圧以上になると定電流源3の給電を止める給電監視回路2、海底ケーブルに直流定電流を供給する該定電流源3の順に配置された給電装置を両端に有する両端給電システムにおいて、該アース状態監視回路1と該給電監視回路2との接続点とアース間に、該接続点とアース間の電圧が該第1の所定の電圧より低い第2の所定電圧以上になると該接続点をアースとする保護回路4を設ける。

## 【0010】

【作用】本発明にれば、一方の給電装置の給電監視回路2に、アース状態監視回路1を介して接続されているアースが接続されなくなり、給電監視回路2のアース側の電位が上昇し、定電流源3の給電を止める第1の所定の電圧より低い第2の所定電圧以上になると、給電監視回路2は保護回路4を介してアースにされるので、正常な状態となり、他方の給電装置の給電監視回路2の絶縁破壊を起こすことはなくなる。

## 【0011】

【実施例】図2は本発明の実施例の両端給電システムのブロック図である。図2で図3の従来例と異なる点は給電装置20に保護回路4を設けた点であるので、この異なる点を中心に以下説明する。

【0012】保護回路4の微小定電流源13は、アース状態監視回路1の抵抗R4、局舎アース12を通過して微小定電流を流しており、この状態では、抵抗R1とR2の両端の電圧は小さいので、サイリスタ14は動作状態にない。

【0013】ここでアース状態監視回路1が取り除かれる等で、海浜アース11、局舎アース12が給電監視回路2に接続されなくなると、抵抗R1、R2の両端の電

3

圧は上昇し、サイリスタ14は動作状態になり、給電監視回路2のアース側の電圧が例えば定電流源3の給電を止める300Vより多少低い250V程度に上昇するとサイリスタ14は導通状態となり、局舎アース12-1に接続されアースとなるので正常な動作となり、相手側の給電装置20の給電負荷は開放状態とならない。

【0014】従って、相手側の給電装置20の給電監視回路2は絶縁破壊を起こすことはなくなる。尚、保護回路4はサイリスタ14にてアースすることで説明したが、これは他の電子回路にて同じ動作をするようにしてもよい。

【0015】

【発明の効果】以上詳細に説明せる如く本発明によれば、アース状態監視回路が取り除かれる等で、アースが給電監視回路に接続されなくなっても、保護回路にてアースに接続されるので、他方の給電装置の給電監視回路の絶縁破壊を起こすことはなくなるん効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】は本発明の原理ブロック図、

【図2】は本発明の実施例の両端給電システムのブロック図、

【図3】は従来例の両端給電システムのブロック図である。

【符号の説明】

1はアース状態監視回路、

2は給電監視回路、

3は定電流源、

4は保護回路、

5はリミッタ回路、

6, 7は電流計、

8は電圧計、

10は海底ケーブル、

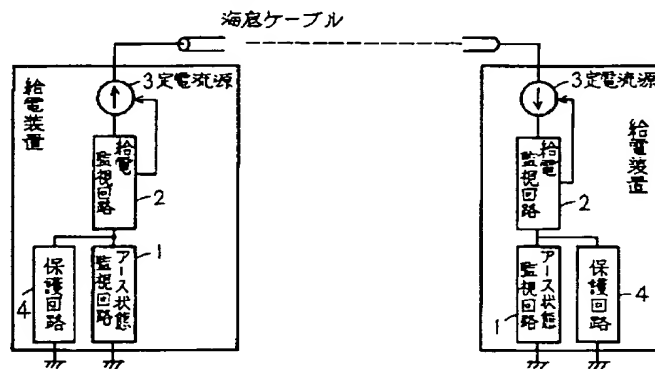
11は海浜アース、

12, 12-1は局舎アース、

20, 20'は給電装置を示す。

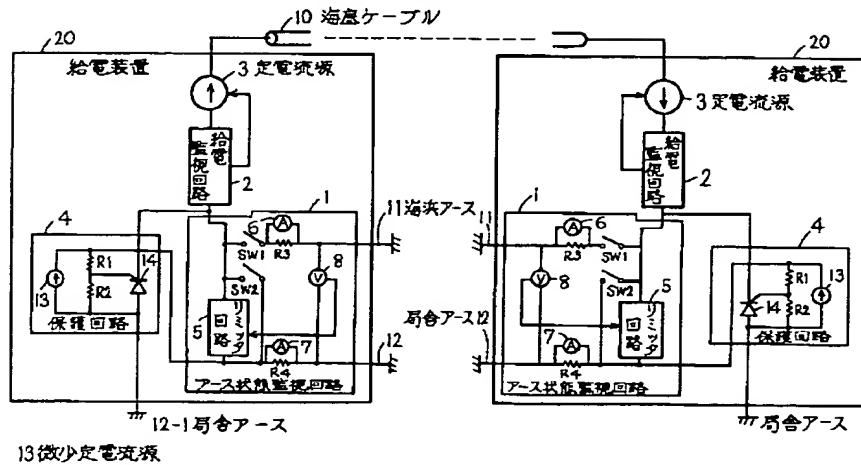
【図1】

本発明の原理ブロック図



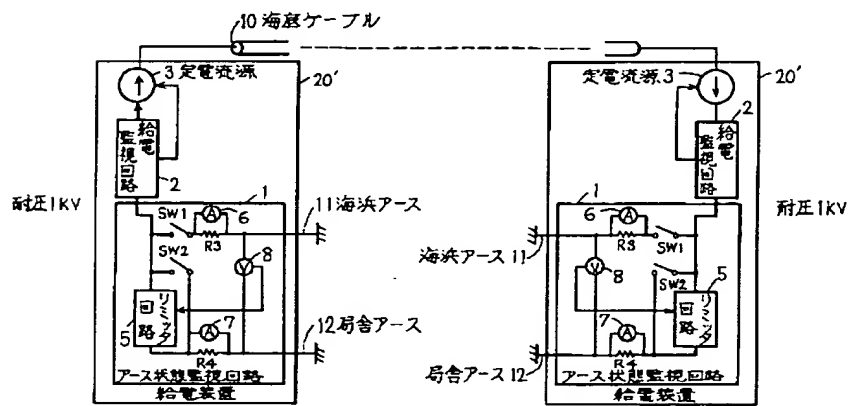
【図2】

本発明の実施例の両端給電システムのブロック図



【図3】

従来例の両端給電システムのブロック図



24 J 64 (24 J 212)  
(25 H 341) (24 J 221)  
(25 H 4)  
(26 B 131)  
(24 J 211)

特 許 庁  
特 許 公 報

特 許 出 願 公 告

昭43-17519

公 告 昭 43. 7. 24

(全10頁)

再湿潤性接着組成物

特 願 昭 39-3749  
出 願 日 昭 39. 1. 28  
優先権主張 1963. 1. 28 (アメリカ  
国) 254435  
発 明 者 マーチン・カール・リンデマン  
アメリカ合衆国ニュー・ジャージー  
州サマービル・フリーウッド・  
ドライブ4  
出 願 人 エア・リダクション・コンパニー・  
インコーポレーテッド  
アメリカ合衆国ニュー・ジャージー  
州マレービル  
代 表 者 エイチ・ヒューム・マシユーズ  
代 理 人 弁理士 杉村信近 外1名

発明の詳細な説明

本発明は水に不溶性にして有機溶媒に可溶性の重合体と水溶性にして有機溶媒に不溶性の接着剤とからなり、水で湿潤させた時粘着性を発揮し得る再湿潤性接着組成物に関するものである。

再湿潤性の接着剤の塗布膜を有する粘着剤付き製品は既に業界では知られている。

一般にかかる製品は紙織物等の類似品上に再湿潤性の接着剤の乾燥フィルムをつけたものである。かかるこの乾燥フィルムを水で湿潤した場合には粘着性になり、これによりこの粘着剤付き物品を他の物品の表面に付着させ粘着剤付き物品と他の物品の表面が接合する。粘着剤付き物品の具体例を挙げれば粘着剤付きラベル、郵便切手及び封筒等がある。かかる粘着剤付き物品の製造、貯蔵及び使用に当つては、種々の困難や問題が生ずることが知られている。第1の大きい問題は粘着剤付き製品がカールし、しわになり易いことである。尚再湿潤性の接着剤は大気中の湿度分の変化により影響を受け、ブロックの問題が生ずる。即ちかかる接着剤は粘着性になり隣接する粘着剤付物品に接着する。一般に粘着剤付物品は貯蔵の不安定の問題があることが知られている。

かかる諸種の欠点を解消するため多くの処理方法及び組成が従来提案された。かかる提案は価値

のあるものであつたが、粘着剤付き物品の製造に関する種々の問題を完全に解決するには至らなかつた。提案された方法は水溶性接着剤又は水溶性重合体を通常の再湿潤性の水溶性接着剤に混合することに関するものであつた。

かかる方法によると水溶性物質と接着剤の混合物である乾燥フィルム又は塗布膜が生ずる。かかる方法により一般に良好な製品が得られるが、紙につく塗布膜混合物に使用する複雑な溶媒系に関連する問題が生じ満足な製品を得るために多量の高価な水溶性重合体を必要とし又貯蔵安定性の点で、このフィルム又は塗布膜全体が水溶性物質から構成されているので不安定である。

従つて本発明の目的は良好な再湿潤性の接着組成物及びこの塗布膜を得んとするにある。

本発明の再湿潤性接着組成物は、水溶性で有機溶媒には不溶性の再湿潤性の接着剤と水に不溶性で有機溶媒に可溶性の重合体を使用して製造する。生成せる粘着剤付きシート又は物品は水溶性にして有機溶媒に不溶性の再湿潤性着剤と水に不溶性で有機溶媒に可溶性の重合体との混合物から成る塗布膜を有する。適当な重合体には酢酸ビニル—アルコキシポリアルキレングリコールの不飽和ジカルボン酸の半エステル共重合体例えば酢酸ビニル—メトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステル共重合体、酢酸ビニル—メトキシポリエチレングリコールフマル酸半エステル共重合体、酢酸ビニル—アルコキシポリアルキレングリコール不飽和モノカルボン酸共重合体、例えば酢酸ビニル—アルコキシポリエチレングリコールクロトン酸エステル共重合体；酢酸ビニル—アルコキシポリエチレングリコールアクリル酸エステル共重合体；及び酢酸ビニル—アルコキシポリエチレングリコールメタクリル酸エステル共重合体が含まれる。一般に本発明の粘着剤付き製品を調製するには再湿潤性の接着剤と水に不溶性の重合体との接着性の混合物又は塗布組成物を先ず形成し、この接着剤を溶媒系に溶液、分散液又は懸濁液にする。次いでこの塗布剤組成物を紙又は織物表面に付け均一な塗布膜を形成し、溶媒を除去し、再湿潤性の接着剤と重合体の著しく乾燥したフィルムを有する粘着剤付き物品を得る。

本発明に於て特に有用な重合体は水に不溶性で

有機溶媒に可溶性の酢酸ビニル共重合体から成る。酢酸ビニルと共重合させる単量体としてはアルコキシポリアルキレングリコールの不飽和カルボン酸エステルを使用する。この共重合体は周知の遊離基連鎖停止共重合法により製造することができる。好適な共重合体は酢酸ビニル—アルコキシポリアルキレングリコール不飽和ジカルボン酸半エステル共重合体で、特にメトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステルを含有する共重合体が好適である。

重合性単量体の酸エステルはアルコキシポリアルキレングリコールと不飽和の酸物質とから生成され、酸又は酸無水物を使用することができる。このグリコールと酸型化合物の反応はエステル化反応で一般に任意適当なエステル化法を使用することができる。不飽和ジカルボン酸から製造した単量体が上述の酢酸ビニル共重合体の製造に特に有用である。好適な単量体はメトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステルである。

本発明により調製した粘着剤付き製品は再湿潤性の接着性混合物の塗布膜又はフィルムを含有する。再湿潤性の接着剤は吸湿した場合に粘着性になる特性を有し、このため粘着性の接着剤が他の物品の表面に付着して接着接合を形成する。再湿潤性の接着剤の主用途は、再湿潤性の接着剤の著しく乾燥した塗布膜を有するゴム粘着剤付き製品又は物品を製造することに存する。この塗布膜は吸湿すると、粘着剤付き物品は他の物品の表面に付着し、粘着剤付き物品と他の物品の表面との間に接着結合が生ずるので付着し続ける。粘着剤付き製品には粘着剤付き紙と粘着剤付き布又は織物があり、特定の粘着剤付き製品にはステイパー、シール用テープ、化粧テープ、粘着ラベル、郵便切手、封筒及び袋等が含まれる。本発明の接着組成物は粘着剤付き紙シート等の製造に特に適用することができる。有利にして有用な粘着剤付き製品を製造するには水溶性にして有機溶媒に不溶性の再湿潤性の接着剤又はニカワと水に不溶性で有機溶媒に可溶性の重合体からなる良好な接着組成物を使用する。水溶性で有機溶媒に不溶性の再湿潤性の普通の接着剤が本発明を実施するのに用いられ、これには動物のニカワ、骨のニカワ、デキストリン、澱粉、澱粉エーテル、塩素化澱粉、ゴム、多糖類、タピオカデキストリン、馬鈴薯デキストリン及びコーンデキストリンが含まれる。尚ある種のポリビニルアルコール、ポリビニルアルキルエーテル、ポリビニルピロリドン、ビ

ニルアルキルエーテル—マレイン酸無水物共重合体、酢酸ビニル共重合体及びカルボキシメチルセルロースも使用される。前群及び又は後群の接着剤は混合物として使用することができる。後群の接着剤は再湿潤性の接着剤である重合体のみとする。何となれば重合法が変化すると名称が同じ重合体でも再湿潤性接着剤でないものが生ずるためである。使用される再湿潤性接着剤又は再湿潤性接着剤の混合物は水溶性で有機溶媒又は有機溶媒の混合物に溶解しない。尚再湿潤性接着剤の水溶液は有機溶媒に溶解してはならない。

本発明の良好な塗布組成物に使用する水に不溶性で有機溶媒に可溶性の重合体は酢酸ビニル共重合体を可とする。適当な共重合体には、酢酸ビニル—アルコキシポリアルキレングリコール不飽和カルボン酸エステル特に酢酸ビニル—アルコキシポリアルキレングリコール不飽和ジカルボン酸半エステル共重合体、例えば酢酸ビニル—メトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステル共重合体及び酢酸ビニル—メトキシポリエチレングリコールフマル酸半エステル共重合体；酢酸ビニル—アルコキシポリアルキレングリコール不飽和モノカルボン酸エステル共重合体例えば酢酸ビニル—アルコキシポリエチレングリコールクロトン酸エステル共重合体、酢酸ビニル—アルコキシポリエチレングリコールアクリル酸エステル共重合体及び酢酸ビニル—アルコキシポリエチレンメタクリル酸エステル共重合体がある。この酢酸ビニル共重合体は水に不溶性で有機溶媒に可溶性のものである。何となればかかる共重合体中に多量のポリアルキレングリコール物質を含有させる事により水に不溶性の酢酸ビニル共重合体を生成することができるためである。尚重合体はアルカリに溶解してはならず、アルカリ物質を溶存する水溶液には溶解する。殆んど総ての場合に、上述の酢酸ビニル共重合体及び重合体は再湿潤性の接着剤ではない。重合体は脂肪族アルコール類、炭化水素類、ケトン類、エステル類及び芳香族化合物の如き有機溶媒、具体的に例示すればメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ヘキサン、シクロヘキサン、ニトロエタン、ニトロパラフィン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、トルエン、ベンゼン及びキシレン又はこれら有機溶媒の混合液に溶解する。水溶性の再湿潤性接着剤又は接着剤の水溶液はこれら有機溶媒には溶解してはならない。



本発明において良好な粘着剤付き製品は本発明の接着性混合物又は再湿潤性の接着性塗布用組成物を利用して製造することができる。これらの再湿潤性の接着性生成物は一般に業界で当業者によく知られた方法で製造することができる。普通、水溶性にして有機溶媒に不溶性の再湿潤性の接着剤又は再湿潤性接着剤の混合物を水性媒質に添加し、接着剤を水性媒質に溶解するか、懸濁するか或いは分散させた液を調製する。次に接着剤一液体媒質の塗布組成物を任意適當の塗布方法、例えば噴霧、キヤスティング、刷毛塗り又は浸漬により紙又は織物シート表面に塗布する。次に接着剤一水性媒質組成物の均一フィルム又は塗布膜を有する塗布表面を乾燥させる。これには従来の乾燥法及び乾燥装置を使用することができる。連続塗布法及び連続乾燥法が有利である。水に不溶性にして有機溶媒に可溶性の重合体がかかる粘着剤付き製品を製造する任意のかかる処理に有利に使用できる。

例えば重合体を有機溶媒又は有機溶媒混合液に溶解し、この溶液へ再湿潤性接着剤をかきまぜながら添加して再湿潤性接着剤を重合体溶液へ懸濁又は分散させた液を形成する。他の方法に於ては接着剤を水に溶解し、この溶液を重合体の有機溶媒溶液へ添加して接着剤水溶液を重合体溶液へ分散させた液を形成する。この方法を変型して重合体を接着剤水溶液へ添加して重合体を接着剤溶液へ分散させた液を作るか又は重合体を有機溶媒に溶解させ、これを接着剤の水溶液へ添加して重合体溶液を接着剤の水溶液へ分散させた液を作ることでもできる。即ち塗布組成物は接着剤溶液又は重合体溶液の分散相からなる。この分散相は固形接着剤粒子又は固形重合体粒子の溶液の内の何れかである。更に一層安定した分散液又は懸濁液を得、又更に一層満足な粘着剤付き製品を得、処理を容易ならしめるためには接着剤又は重合体を固形粒子状態又は溶液状態で使用するのが有利である。即ち例えば接着剤粒子を重合体溶液に分散させた液を調製する場合には次いでこの懸濁した接着剤を溶解させんとして水を添加すべきでない。一般に接着剤粒子又は接着剤の水溶液を重合体を有機溶媒へ溶解した溶液に分散させた液が本発明の好適な塗布組成物である。然し上述の方法は多数変型させることができ、特別の場合には、かかる変型法の内の適當のものを使用するのが有利である。即ち接着剤を水に溶解すると、接着剤は通常一層容易に活性化して湿潤させた場合に一層迅速

に粘着性を発揮する。又固形接着剤粒子を重合体の有機溶媒溶液へ懸濁させた液は良好な貯蔵安定性を有しカールしなくなる。

水溶性接着剤と水に不溶性の重合体との重量比は、塗布組成物を調製する場合に広範囲に亘つて変化させることができる。重合体は良好な粘着剤付き製品を得るのに主として使用され、重合体は通常再湿潤性接着剤ではないので、少量の重合体を使用した方がよい。即ち重合体の分量は最終の粘着剤付き製品又は再湿潤性塗布膜に於ける所望特性に応じて変化さすべきである。満足な塗布組成物は水溶性接着剤対水に不溶性の重合体の重量比を約1:2~約100:1の範囲内にする場合に得られる。本発明の塗布組成物は異種の水溶性接着剤の混合物及び又は異種の水に不溶性の重合体の混合物からも調製しうるものとする。好適な塗布組成物の接着剤対重合体の重量比は約2:1~約19:1である。

好適な組成物を作るには、先ず重合体を前記有機溶媒の1種又は混合液へ溶解させて調製する。この溶液を適當にかきまぜながら接着剤の固形粒子又は接着剤の水溶液を重合体溶液に添加して塗布組成物の分散液又は懸濁液を形成する。多種類の再湿潤性接着剤を微粉末として市販で入手することができるが、時により接着剤粒子の大きさを磨砕による如くして減少させ、しかる後重合体溶液へ添加する必要がある。接着剤水溶液を分散液にする前に加熱するか或いは重合体溶液を接着剤の添加前に加熱する場合がある。

満足良好な塗布組成物はこの全組成物重量に対し接着剤と重合体の全量を約20~90%の割合で含有し、溶媒系は約10~80%の範囲とする。

水溶液を使用して塗布組成物を調製する場合は水の分量は約10~60%にすることができる。このパーセントは塗布組成物の全重量に対する重量を示す。良好な塗布組成物は塗布組成物全量に対し水溶性接着剤が約19~89%で重合体は約1~50%で、又有機溶媒系は約10~80%にしたものである。好適な塗布組成物は、塗布組成物の重量に対し約45~65%の接着剤、約5~20%の重合体及び約20~50%の有機溶媒系からなるものである。

好適な水に不溶性の酢酸ビニル共重合体は酢酸ビニルにアルコキシポリアルキレングリコール又はアルコシアルキレングリコール官能基を有する共重合性単量体のエステルを共重合させて製造

する。

本発明の再湿潤性接着組成物に対しては共重合体は約75～95重量%の酢酸ビニルと5～25重量%の単量体エステルを含有するを可とする。尚単量体エステルの平均分子量は約100～1400にすべきである。

本発明の使用に適する重合体は、水に不溶性で有機溶媒に溶解する酢酸ビニル—アルコキシポリアルキレングリコールと不飽和ジカルボン酸との半エステル共重合体である。酢酸ビニル—メトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステル共重合体が特に有利である。

他の物質を塗布組成物へ添加することができる。これらのものには周知の添加剤即ち可塑剤、安定剤を含有し又他の接着結合剤を添加することもできる。少量の界面活性剤又は分散剤を添加して安定な塗布組成物を維持する助けにすることができる。ポリアルキレングリコール及びアルコキシポリアルキレングリコールの如き物質を少量可塑剤として使用することができる。尚ポリビニル樹脂の如き少量の水溶性結合剤樹脂を塗布組成物へ添加することもできる。本発明により得られる良好な成績は如何なる理論によるか限定しないが、水に不溶性で有機溶媒に可溶性の重合体は上述の如き接着剤を併用すると有利なフィルム形成性特性を有し、良好な粘着剤付き製品を生成しうることが明瞭である。製品の良好な貯蔵安定性は重合体が水に不溶性で水分変化の影響を受けない事に基因するものと思われる。尚水に不溶性の重合体は結合剤として作用し粘着剤付き製品表面に結合した再湿潤性接着剤フィルムを維持する役目をし、尚重合体は再湿潤性接着剤を均一の安定したフィルム構造に維持する。他の特徴は、重合体が過度に早く粘着性を発揮する事を防止する作用を果たし、このフィルムを水で湿らした場合に所要の粘着性を発揮する事である。即ち水に不溶性重合体は或る点では耐水剤として作用する。重合体は結合剤として作用し、水に不溶性であるため物品表面から粘着フィルムが離脱するのを防止するので有利である。重合体は又粘着フィルムにおいて可塑剤としても作用する。本発明による良好な成績についての上述の理論又は説明が完全に正しいか否かは、本発明により得られる良好な成績には何等影響を及ぼすものでない。

上述の如く酢酸ビニル共重合体は本発明の良好な再湿潤性接着塗布組成物の製造に使用する水に不溶性で有機溶媒に可溶性の重合体として特に有

用である。酢酸ビニル共重合体は任意周知の遊離基連鎖停止共重合法により製造することができる。酢酸ビニル共重合体には酢酸ビニルとポリアルキレングリコール化合物例えばポリエチレングリコール及びアルコキシポリエチレングリコールとを共重合させて生成した物質が含まれる。

特に有利な酢酸ビニル共重合体は、酢酸ビニル—アルコキシポリエチレングリコールジカルボン酸半エステル共重合体である。かかる共重合体は水に不溶性の重合体の内の好適な一群である。酢酸ビニルと共重合する重合性単量体の酸半エステルはアルコキシポリアルキレングリコールと不飽和ジカルボン酸とのエステル化生成物である。水に不溶性物質の具体例をあげれば酢酸ビニル—メトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステル共重合体；酢酸ビニル—エトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステル共重合体、酢酸ビニル—プロピルポリエチレングリコールマレイン酸半エステル共重合体；酢酸ビニル—メトキシポリエチレングリコールフマル酸エステル；及び下記の共重合性の単量体酸を使用して調製した酢酸ビニル—アルコキシポリアルキレングリコール不飽和ジカルボン酸半エステル共重合体である。後者のかかる共重合体は個々に名称を列挙しなかつたが、本発明で使用する物質群に含まれる。酢酸ビニル—メトキシエチレングリコール酸半エステル共重合体及び酢酸ビニル—メトキシジエチレングリコール酸半エステル共重合体も含まれる。

共重合条件を予め選定し制御することにより、各種の酢酸ビニル—アルコキシポリアルキレングリコールジカルボン酸半エステル共重合体が生成される。種々の分量の酢酸ビニルを含有し種々の分子量を有する共重合体が生成される。共重合体重量に対し約40～95%の酢酸ビニルと約5～60%の半エステルとを含有する酢酸ビニル—半エステル共重合体は種々の用途に使用できることを見出した。本発明に用いる共重合体は油添加剤、重合系における懸濁剤、織物処理剤、ポリビニルアセテートの如き重合体の外部可塑剤及び接着剤の添加剤として有用である。例えば約1～10%のかかる共重合体を石油系燃料で作動する機関に使用する潤滑鉱油に添加することができる。

約75～95%の酢酸ビニルと約5～25%の半エステルとを含有する酢酸ビニル—半エステル共重合体が本発明の再湿潤性接着剤に使用する水に不溶性の重合体に適する。単量体、共重合体その他の共重合体又は組成物中に混入する他の物質

の%値は共重合体又は組成物の全重量に対するものとする。一般に本明細書に於ける全%値は重量%である。接着処理に好適なかかる酢酸ビニル—半エステル共重合体は下記のアлкоキシポリアルキレングリコール不飽和酸半エステルを使用して調製し、かかる共重合体に使用する共重合性半エステルの平均分子量は約0.1~1.5 dℓ/g、特に約0.5~1.0 dℓ/gの固有粘度を有するを要する。

この固有粘度値は30℃にてアセトンで決定した。特に好適な水に不溶性で有機溶媒に可溶性の酢酸ビニル共重合体は約87%の酢酸ビニルと約13%のアルコキシポリアルキレングリコールジカルボン酸半エステルを含有しその固有粘度は約0.5~1.0 dℓ/gである。

上述の共重合体は総て共重合体の肝要な特性を著しく変化させぬ限り少量の共重合性単量体を含有することができる。

酢酸ビニル共重合体は遊離基停止剤又は遊離基触媒を使用して共重合法により生成することができる。即ち溶液共重合、塊状共重合、乳濁共重合、懸濁共重合、粒状共重合、溶液共重合法を使用することができる。好適な方法は遊離基停止溶液重合方式である。この方式は共重合性単量体エステルがトルエンの如き溶媒中で容易に製造され、この溶媒を共重合系に使用できることが有利である。尚生成せる共重合体は溶液中で存在し、この溶液を多くの用途に直接使用することができる。例えばこの共重合体溶液を使用して上述の方法により再湿潤性の接着組成物を調製することができる。共重合に使用しうる溶媒には脂肪族アルコール、炭化水素、ケトン類、エステル類及び芳香族化合物があり、具体名をあげれば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ヘキサン、シクロヘキサン、ニトロエタン、ニトロパラフィン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、トルエン、ベンゼン及びキシレンである。溶媒の混合物を使用することができる。溶媒又は溶媒混合液の選定に当つては種々の溶媒の共重合体生成物の分子量に対する作用を考慮すべきである。周知のアゾ型又はパーオキシド型の開始剤例えばα, α'-アゾジイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、カプロイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド及びジイソプロピルパーオキシジカルボネートの如きを使用することができる。

共重合法では多くの変型が可能であるが、一般に所要量の単量体—酢酸ビニル及び単量体エステルを、単量体の約半分容量乃至単量体の均等量に当る分量の溶媒系を含有する適当な反応器へ導入する。開始剤は反応器へ別個に導入するか或いは一方又は両方の単量体と一緒に添加する。反応混合物は溶媒系に溶解した単量体と重合触媒とからなる。反応器は普通の重合装置を具え、或る場合には、加圧下の処理に耐え得る条件を具える必要がある。通常窒素の如き不活性ガスを使用して反応混合物に吹送し、不活性ガス雰囲気重合期間中反応器中に維持する。共重合が進行するにつれ一方又は両方の単量体を追加して添加する遅延添加法が通常有利である。何となればかくすると甚だ均一な組成の共重合体を得られるからである。反応混合物を加熱し、約50~125℃の温度で共重合は直に進行する。この反応は所要に応じ完了前に中断することができ、一般に共重合は約2~8時間或はそれ以上の間にはほぼ完了する。所要に応じ未反応の単量体は総てこれを除去する。共重合がほぼ90~100%完了した後に得られる共重合生成物は、溶媒又は未反応物質を除去又は分離することなしに多くの用途に直接使用できる。一般に酢酸ビニルは多量の未反応物質を含有する。

上述の如く或る種の溶媒は生成した共重合体の分子量に影響する。満足な高分子量の共重合体を得る為には、溶媒変態剤を共重合溶媒系に存在又は添加する必要がある。好適な変態剤には脂肪族及び芳香族エステル、高級脂肪族アルコールが含まれる。変態剤の分量を溶媒系の約30重量%まで変化させることにより、共重合体の分子量を容易に制御することができる。

遅延添加法が本発明の接着剤の製造に適用する酢酸ビニル—アルコキシポリアルキレングリコール不飽和ジカルボン酸半エステル共重合体の製造に好適である。一般に共重合性半エステルは反応中添加して半エステルを未反応酢酸ビニルの約0.5~20重量%の割合に維持すべきである。約80~90%の酢酸ビニルを含有する有利均一な共重合体が、共重合中、半エステル濃度を約1~6重量%の未反応酢酸ビニルに維持することにより得られる。かかる共重合体を製造する好適な溶媒系は、トルエンと溶媒変態剤としての酢酸エチルとから成る。トルエンの分量はほぼ単量体の半分ないし等量にすべきである。トルエンの30重量%までの酢酸エチルを使用する。トルエン

中の酢酸エチルの増加は、共重合体の分子量を増大し、これにより共重合体の分子量を調整することができる。酢酸エチルの分量を使用トルエンの約5〜30重量%にすることにより、所要の固有粘度を有する共重合体を製造することができる。共重合は全単量体を消費する様にして実施する。本発明の接着剤の製造に使用するのに特に好適な生成共重合体溶液は完全に共重合した後、全体の溶液の重量に対し約40〜60%の共重合体固形物と、35〜60%のトルエンと、1〜20%の酢酸エチルとを含有する。他の有用な生成共重合体溶液は、反応完了前に重合反応を停止するか或は反応混合物に過剰の半エステルを使用することにより得られる。かかる生成溶液は全溶液の重量に対し約40〜60%の共重合体固形物と、35%のトルエンと、1〜20%の酢酸エチルと、0.5〜15%の未反応半エステルとを含有する。かかる溶液は、未反応半エステルの可塑化作用を必要とする接着剤の製造に有用である。

上述の接着混合物又は塗布組成物に水に不溶性にして有機溶媒に可溶性の重合体として使用する酢酸ビニル共重合体の製造に使用する共重合性単量体エステルは、普通の周知のエステル化法により容易に調製することができる。通常、不飽和酸にアルコキシポリアルキレングリコール又はアルコシアルキレングリコールを溶媒系又はエステル化触媒の存在下又は不存在下に反応させる。反応混合物の加熱が普通必要である。特に好適な単量体エステルはアルコキシポリアルキレングリコール不飽和ジカルボン酸半エステルである。以下説明するかかる物質を使用して本発明の酢酸ビニル共重合体を製造する。かかるグリコールと不飽和ジカルボン酸とを反応させる反応、又はグリコールと不飽和ジカルボン酸無水物とを反応させる反応が使用される。ここに「酸物質」と称するは酸又は酸無水物を意味するものとする。不飽和酸無水物を使用するエステル化法が特に有利である。如何なる反応処理を用いて半エステルを製造するにしても、反応条件を制御するか又は半エステルが得られる様な分離法を利用すべきである。即ち使用せる処理法により、1個の遊離カルボキシル官能基を有する重合性酸半エステル化合物を生成する事を必要とする。本発明に係る単量体化合物は、水性重合系の界面活性剤、分散安定剤若しくは懸濁安定剤及び重合体の可塑剤として有用である。

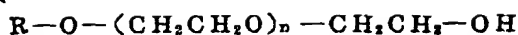
上述の如く、重合性酸半エステルはエステル化

反応により製造することができる。かかる処理法には、不飽和ジカルボン酸系物質をアルコキシポリアルキレングリコールでエステル化することが含まれる。ここに「酸物質」と称するは、普通の不飽和ジカルボン酸及びこれらの酸の無水物を意味するものとする。かかる酸はオレフィン系ジカルボン酸と称することができる。酸を例示すればフマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アルキルイタコン酸、アルキルマレイン酸、アルキルフマル酸及びアルキルグルタコン酸がある。無水物を例示すれば、マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルキルシトラコン酸無水物、ジアルキルマレイン酸無水物で、又上述の酸の内無水物を生成しうるものはかかる無水物を含む。通常、酸物質は少くとも2個のカルボキシル官能基とエチレン系不飽和結合を含有する。

エステル化法に使用するアルコキシポリアルキレングリコールは、アルコキシポリオキシアルキレングリコール又はポリオキシアルキレングリコールモノアルキルエーテルと称することもできる。アルコキシグリコールは、反復オキシアルキレン基と末端アルキルエーテル結合と末端水酸基とを有する。かかる化合物は縮合型式の反応によつて生成されるので、種々のオキシアルキレン基数を有する多種類の化合物の混合物である。

かかるグリコール物質の詳細な説明及び製造法は米国特許第2213477; 2448664; 2425755; 2677700; 及び2942033号に披瀝されている。かかるアルコキシグリコールは、末端アルキルエーテル結合及び末端水酸基を有する反復オキシアルキレン基を有する。かかるアルコキシグリコール類は、通常、種々の反復オキシレン基数を有する化合物の混合物である。かかる化合物又は混合物は混合物を構成する化合物中のオキシアルキレン基の平均数で表現される。尚かかる化合物は、それらの平均分子量及び水酸基含量で表現する事もできる。エステル化反応を正確に制御するため、アルコキシグリコールの真の水酸基含量は分析によつて決定すべきである。有用なアルコキシグリコール類は、アルコキシ基がメチル、エチル又はプロピルを有し又平均分子量が約200〜1200で、反復オキシアルキレン基が約5個までの炭素原子を有するものである。本発明の接着剤の製造に使用する酢酸ビニル共重合体の製造に用いる半エステルの製造に適するアルコキシグリコール類は、次

式



(式中のRはメチル、エチル又はプロピル基の如き低級アルキル基、nは概ね5~25を示し平均分子量は約275~1000である)に相当する。かかる化合物はアルコキシポリエチレングリコールと称する。有利な半エステルはnの平均値が約6~17で平均分子量約300~750のアルコキシグリコールから製造する。好適なアルコキシグリコール類は、Rがメチル基で、メトキシポリエチレングリコール又はポリオキシエチレングリコールモノエチルエーテルと称される。市販で入手しうるアルコキシポリエチレングリコールは本発明の接着組成物の製造に好適である。

エステル化法で製造した半エステルは、上述の酸とアルコキシグリコールとの反応生成物に相当するアルコキシポリアルキレングリコール不飽和ジカルボン酸半エステルである。例えば、アルコキシポリエチレングリコールマレイン酸エステル、アルコキシポリエチレングリコールフマル酸エステル、アルコキシポリエチレングリコールアルキルマレイン酸エステル、メトキシポリエチレングリコールマレイン酸エステル、エトキシポリエチレングリコールマレイン酸エステル、プロポキシポリエチレングリコールマレイン酸エステル、メトキシポリエチレングリコールフマル酸エステル等である。

次に本発明を参考例及び実施例につき説明する。参考例1~3はエステルの製造に関するもので、参考例4~11は共重合体の製造、実施例は接着剤の製造に関するものである。

## 参考例 1

メトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステルを作った。反応器には温度計と、ガス入口管と攪拌器とを取付けた3頸1リットル入り丸底フラスコを使用した。このフラスコの加熱は蒸気浴により行つた。無水マレイン酸98g(1モル)を平均分子量350のメトキシポリエチレングリコール350g(1モル)に添加した。無水マレイン酸を急速に液体グリコールに溶解した。次いで反応混合液を約90℃迄加熱しこの温度で約12時間保持した。反応中、一定の酸価が得られる迄反応混合物に連続的に滴定した。次に反応混合物を常温迄冷却した。最終の酸価は2.53であつた。反応体の転化率は98%に相当した。反応生成物は少量の未反応物を有するメトキシポリエチレングリコールのマレイン酸半エステルであ

つて、未反応物を除去するか、又は生成物を直接共重合工程に使用した。この半エステルは液状であつた。同様の半エステルを335~365の平均分子量をもつたグリコールを使用し、上記方法で製造した。この半エステルの融点は約0℃~10℃で、約250~255の酸価をもつていた。

## 参考例 2

参考例1の方法により平均分子量550のメトキシポリエチレングリコールを使用して半エステルを作り、装填したグリコールの量は550gであつた。反応温度は約90℃で、13時間後86%の転化率が得られた。最終酸価は99であつた。

約525~575の平均分子量をもつたグリコールを使用し同様に他の半エステルを作つた。得られた半エステルは約15~25℃の融点を有し、酸価は約87~100であつた。

## 参考例 3

使用した方法は参考例1と概ね同様である。この工程に於ては出発材料としてのグリコールは固体であり加熱して液状混合物を得た。メトキシポリエチレングリコールは平均分子量750で装填したグリコールは750gである。90℃で40時間後転化率83%を得、最終酸価は77であつた。

平均分子量715~783のグリコールを使用し、同様の半エステルを製造した。これらの融点は約30~35℃で酸価は約66~88であつた。

## 参考例 4

酢酸ビニルとメトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステルとの共重合体を作つた。反応器は24lの樹脂製の竈で、温度計と、ガス導入管と、攪拌器と、滴下漏斗を取付けた。この竈は電気的に加熱した。反応器に装填した反応混合物は

酢酸ビニル	1500g
メタノール	1500g
参考例1のメトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステル	37.5g
アゾビスイソブチロニトリル	3g

メトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステルを参考例1のように作つた。反応体を加熱し、60℃の重合温度に保持した。この重合反応開始に約15分を要した。反応混合物を遊離酢酸ビニルについて連続して分析した。酢酸ビニルが13.3%反応した後にヒドロキノンに反応混合

物に添加し未反応の酢酸ビニルとメタノールを除去した。共重合体をトルエンに溶解した。このトルエンは51%の共重合体固形物を含有し、共重合体は重量で約82%の酢酸ビニルと18%の半エステルとを含有した。最終のトルエン溶液は少量の未反応の半エステルを含有した。

#### 参考例 5

参考例4の方法に従つて次の原料組成の共重合体を作つた。

酢酸ビニル	1500g
メタノール	1500g
参考例2の半エステル	37.5g
アゾイソブチロニトリル	1.5g

反応を酢酸ビニルの転化率6.4%の所で停止した。酢酸ビニル約72%と半エステル28%とを含有する共重合体を得られた。トルエン中に共重合体を重量で35%含有する溶液を得られた。

#### 参考例 6

参考例4の方法を使用して酢酸ビニル共重合体を作つた。装填物は次の通りであつた。

酢酸ビニル	1500g
メタノール	1500g
参考例3の半エステル	37.5g
アゾビスイソブチロニトリル	1.5g

酢酸ビニルの転化率11.8%の所で重合反応を停止した。この重合体は酢酸ビニル95%と半エステル5%とを含有した。トルエン溶液中には共重合体固形物59%があつた。

#### 参考例 7

参考例4に述べた装置を使用して最初の装填物を反応器中に導入した。その装填物は次の通りである。

酢酸ビニル	600g
トルエン	30g
参考例1の半エステル	10g

この混合物を70℃に加熱し、アゾビスイソブチロニトリル1gを加えた。誘導期は約15分であつた。

次に下記の如き混合物を次いで2時間の間に遅延添加した。

トルエン	50g
参考例1の半エステル	50g

尚2時間の間に次の混合物を遅延添加した。

トルエン	100g
アゾビスイソブチロニトリル	6g

かくの如く遅延添加を全部完了した後、反応混合

物を徐々に2時間加熱し最終温度を105℃にした。酢酸ビニルの転化率は92%で、この共重合体は約91%の酢酸ビニルと9%の半エステルを含有し、共重合体固形物58.6%を含有するトルエン溶液を生成した。

#### 参考例 8

参考例5の方法を使用し酢酸ビニル共重合体を作つた。最初装填物は次の通りであつた。

酢酸ビニル	600g
トルエン	200g

参考例1の半エステル 10g

遅延添加装填材は次の通りであつた。

トルエン	110g
------	------

参考例1の半エステル 110g

及び

トルエン	100g
------	------

アゾビスイソブチロニトリル 5g

最終反応温度は101℃

酢酸ビニルの転化率39%であつた。この共重合体は酢酸ビニル約86%と半エステル約14%とを含有した。トルエン溶液中には59.9%の固形分があつた。

#### 参考例 9

参考例7の方法によつた。最初の装填物は次の通りであつた。

酢酸ビニル	600g
-------	------

参考例1の半エステル 7g

遅延添加材は次の通りであつた。

トルエン	80g
------	-----

参考例1の半エステル 80g

及び

トルエン	100g
------	------

アゾビスイソブチロニトリル 5g

最終反応温度は105℃で、2時間後遅延した後、3時間加熱した。酢酸ビニル転化率は88%で共重合体は酢酸ビニル約87%と半エステル13%とを含有した。トルエン溶液は43%の固形分を含有した。

#### 参考例 10

参考例7の本法を使用して共重合体を作つた。最初の装填物は次の通り。

酢酸ビニル	600g
-------	------

参考例1の半エステル 7g

酢酸エチル 100g

遅延装填物は次の通りであつた。

参考例1の半エステル	83g
------------	-----

及び

トルエン 400g  
アゾビスイソブチロニトリル 5g  
最終反応温度は97℃であつた。酢酸ビニルの転化率は98%で、共重合体は約88%の酢酸ビニルと半エステル12%とを含有した。トルエン—酢酸エチルは固形分52.5%を含有した。半エステルの分量を増加して上述の方法を使用して第2の共重合体を製造した。この共重合体は酢酸ビニル約95%と半エステル5%とを含有した。トルエンエチルアセテート溶液は50.1%の固形分を含有した。

#### 参考例 11

半エステルの量を増して参考例10の方法を使用して共重合体を製造した。酢酸ビニル3.8%と半エステル6.2%を含有する共重合体は水溶性であつた。

#### 実施例 1

一群の試験において、粘着剤付き紙又は再湿潤性接着剤塗布紙を本発明により製造した。次に示す成績と生成物は本発明により得られるものの代表的のものを示したものである。通常水に不溶性の重合体を下記の表1に示す有機溶媒系に溶解した溶液を調整した。デキストリンをこの溶液に加えた。或る場合には溶液に加える前に必要に応じデキストリンを満足な粒子の大きさ又は微細度となる迄乾式粉碎した。デキストリンを添加しつつ溶液を攪拌した。攪拌を継続し均一な均質懸濁液、分散液又は混合物を得た。これは接着塗布組成物であつた。この塗布組成物を紙シートに塗布し、この紙は粘着剤付き紙テープに使用する型式のものをを用いた。標準乾式法を使用して殆んど乾燥した水に活性化した接着混合物の薄い塗布膜をもつた紙を製造した。乾燥により有機溶媒を除去した。乾燥した粘着剤付き紙はカールせず又貯蔵に對し安定していた。

塗布組成物は重量でデキストリン約85部と重合体約4部と溶媒約50部とを含有した。第1表は製造した各種の代表的塗布組成物を表示するものである。使用した水に不溶性の重合体は参考例4乃至10で作つた共重合体であつた。

第1表

試験番号	溶 剤	供試重合体の参考例番号	共重合体中の酢酸ビニル重量%	共重合体中の半エステルの重量%
1	トルエン	4	82	18
2	トルエン	5	72	28
3	トルエン	6	95	5

試験番号	溶 剤	供試重合体の参考例番号	共重合体中の酢酸ビニル重量%	共重合体中の半エステルの重量%
4	トルエン	7	91	9
5	トルエン	8	86	14
6	トルエン	9	87	13
7	20%酢酸エチル 80%トルエン	10	88	12
8	20%酢酸エチル 80%トルエン	10	95	5

参考例7の共重合体を使用して粘着塗布組成物を製造した。一方の組成物は重量比でデキストリン約55%、トルエン約31%、共重合体約14%であつて、他方の組成物は重量比でデキストリン約60%、トルエン約32%、共重合体約8%であつた。又部分水解したポリビニルアルコールをデキストリンの代りに使用してこれと同様の組成物を作つた。

上述の如く粘着剤付き紙製品を上述の組成物全部を使用して作つた。これらの製品は満足すべき改良された特性をもち常温に於て種々の温度に曝してもカール等の問題を起さなかつた。これらの製品は長期貯蔵期間後に於ても所望特性を保持した。

粘着剤付き紙製品は再湿潤性接着性、ブロッキング、フィルム接着性、フィルム安定性、カール等の点を検討した。再湿潤接着性はマクローリン試験値により測定した。マクローリン試験方法はタビイ(TAPPI)1959年11月発行、42巻第1号第899頁に記載されている。この試験に於て粘着剤付き紙試料の接着塗布膜を湿めらせてこれを清浄なサンプルに圧着した。試験値はこれをはがす時の紙の抵抗性を示すものである。本発明の紙製品は標準のテープ製品と同等又はこれ以上のマクローリン試験値を示した。

ブロッキングは粘着剤付き紙製品が使用前に粘着性となり隣接する紙の表面と合体する問題に関するものである。即ち接着層は使用前に紙表面と常に直接に接触しており、この表面と強固な結合を生ずる事がある。これは再湿潤性接着剤が大気中の湿気により活性化される事によるものである。フィルム接着性は乾燥した接着塗布膜が紙に接着する能力を言う。これは圧力感応接着テープを塗布膜につけ、圧力感応テープを引きはがす場合に再湿潤性接着剤が除去されるか否かを測定し



た。フィルム安定性は塗布膜から脱落する乾燥した接着層の量を測定することにより容易に測定できる。カーリングは粘着剤付き紙のまき上がり性向をいうものであつて、粘着剤付き紙は使用前貯蔵する間に平に保持できないことをいう。製造した粘着剤付き紙製品の全てにつき再湿潤性接着性、ブロッキング、フィルム粘着性、フィルム安定性、カール等の諸特性を検討し標準製品と同等又はそれ以上の良好な性質を有することを確めた。

本発明の実施に当つては次の各項を包含するものとする。

- (1) 接着剤と重合体材料を重量比で組成物の20～90%、有機溶媒を組成物の10～80%含有する特許請求範囲記載の接着組成物。
- (2) 重合体として酢酸ビニル—アルコキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステル、有機溶媒にはトルエンと酢酸エチルとの混合液を使用する前項記載の接着組成物。
- (3) 重合体として酢酸ビニル—メトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステルを使用する前項記載の接着組成物。
- (4) 水溶性で有機溶媒に不溶性の再湿潤性接着剤約45～65%と、水に不溶性で有機溶媒に可溶性の重合体約5～20%と有機溶媒約20～50%とよりなる接着組成物。
- (5) 重合体として、重量比で酢酸ビニル約87%とメトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステル約13%とを含有する酢酸ビニル—メトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステルを使用する前項記載の接着組成物。
- (6) 水溶性で有機溶媒に不溶性の接着剤と、水に不溶性で有機溶媒に可溶性の重合体とをほぼ均一に分散した殆んど乾燥した混合物よりなる表

面塗布膜を備えた粘着剤付き製品。

- (7) 水溶性接着剤と水に不溶性の酢酸ビニル—メトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステル共重合体よりなる再湿潤性接着表面塗布膜を有する粘着剤付き紙製品。
- (8) 重量比で酢酸ビニル75～95%とアルコキシポリアルキレングリコール不飽和ジカルボン酸半エステル約5～25%とを含有し、約250～1400の平均分子量をもつ共重合体の製造方法。
- (9) 半エステルとしてメトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステル、エトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステル及びプロポキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステルの何れかで約350～900の平均分子量の半エステルを製造する前項の方法。
- (10) 半エステルとしてメトキシポリエチレングリコールマレイン酸半エステルで300～400の平均分子量をもつ半エステルを製造する前項の方法。
- (11) ビニルエステル部を重量比で約87%、半エステル部を約13%とする共重合体を製造する前項の方法。

#### 特許請求の範囲

1 水溶性で有機溶媒に不溶性の再湿潤性接着剤と、水に不溶性で有機溶媒に可溶性の酢酸ビニル—アルコキシポリアルキレングリコール不飽和ジカルボン酸半エステル共重合体又は酢酸ビニル—アルコキシポリアルキレングリコール不飽和モノカルボン酸エステル共重合体を含有し前記接着剤と前記重合体との重量比が約1:2～約100:1の範囲内にあることを特徴とする接着組成物。